

## Cu/Ni/Polyimide 시스템의 접착력 및 계면화학반응

최철민 · 채홍철 · 김명한<sup>†</sup>  
충북대학교 공과대학 신소재공학과

### The Adhesion Strength and Interface Chemical Reaction of Cu/Ni/Polyimide System

Chul Min Choi, Hong Chul Chae and Myung Han Kim<sup>†</sup>

Department of Materials Engineering, Chungbuk National University, 12 Gaesin-dong, Cheongju 361-763, Korea

(2007년 11월 11일 접수 : 2007년 12월 10일 채택)

**Abstract** The magnetron sputtering was used to deposit Ni buffer layers on the polyimide surfaces to increase the adhesion strength between Cu thin films and polyimide as well as to prevent Cu diffusion into the polyimide. The Ni layer thickness was varied from 100 to 400Å. The adhesion strength increased rather significantly up to 200Å of Ni thickness, however, there was no significant increase in strength over 200Å. The XPS analysis revealed that Ni thin films could increase the adhesion strength by reacting with the polar C=O bonds on the polyimide surface and also it could prevent Cu diffusion into the polyimide. The Cu/Ni/polyimide multilayer thin films showed a high stability even at the high heating temperature of 200°C, however, at the temperature of 300°C, Cu diffused through the Ni buffer layer into polyimide, resulting in the drastic decrease in adhesion strength.

**Key words** Ni buffer layer, Polyimide, Adhesion, Cu diffusion.

## 1. 서 론

폴리이미드(Polyimide)는 dianhydride(R)와 diamine이 이미드[RCO]2NR] 결합하여 main chain을 형성하는 유기 고분자의 한 종류로서 우수한 열적, 화학적 안정성, 낮은 유전상수 및 우수한 성형성등을 보유하고 있어 새로운 층간 절연막으로서 컴퓨터 회로기판이나, 혼성 기판, TAB(Tape Audio Bonding), FPCB(Flexible Printed Circuit Board)등에 널리 적용되고 있다.<sup>1,2)</sup> 이러한 폴리이미드는 배선재로서 구리박막을 코팅하여 사용하는데 이때 극성기가 없는 폴리이미드와 구리 배선사이에 접착력이 낮아 박리의 가능성이 있고 또한 폴리이미드에 대한 구리금속의 확산속도가 비교적 커서 장기간 사용시 폴리이미드의 절연특성을 훼손시킬 위험성이 있다.<sup>3)</sup>

폴리이미드와 Cu박막사이에 buffer layer금속박막의 설치하는 상기의 문제점을 해결할 수 있는 방안으로 제시되었고, 관련된 연구가 진행되어 왔다.<sup>4,5)</sup> 기존연구에서는 buffer layer 층으로 Cr을 가장 많이 사용하였는데 Cr을 사용할 경우 접착력은 증가시킬 수 있으나 Cr 박막의 높은 잔류응력으로 인하여 표면에 grain-like creak이 발생

하게 된다. 이러한 creak은 Cu가 제기능을 못하게 하며 또한 수분의 중요한 침투경로가 되어 polyimide와 Cu사이의 접착력을 낮추기 때문에 제품의 신뢰성을 저하시키는 주된 요인이 된다.

본 연구에서는 이러한 Cr buffer layer의 문제점을 극복하고자 Ni을 buffer layer박막으로 사용하여 접착력향상과 폴리이미드에 대한 Cu확산을 방지하고자 하였으며, 이러한 Cu/Ni/polyimide 다층박막 구조에서 Ni박막의 두께에 따른 접착력 및 Ni/polyimide 계면에서의 계면화학상태의 변화를 조사하여 최적의 Cu/Ni/polyimide 다층박막 구조를 얻고자 하였다. 또한 열처리온도에 따른 폴리이미드의 표면상태 및 다층박막구조에서의 Ni/polyimide 계면의 계면화학상태의 변화를 조사함으로써 Cu/Ni/polyimide 다층박막구조의 열적안정성을 연구하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

기판으로는 필름 형태로 완전히 curing된 50 μm 두께의 Pyromellitic Dianhydride Oxydianiline(PMDA-ODA) 10×50 mm 폴리이미드 (DuPont의 Kapton E) 기판을 사용하였고, 기판 표면의 불순물 및 수분제거를 위해 에틸알코올에 넣어서 초음파 세척기로 30분간 세척 후 진공상태(10<sup>-6</sup> torr)에서 50°C에서 30분동안 유지시켜 주었다.

<sup>†</sup>Corresponding author  
E-Mail : myunghan@cbnu.ac.kr (M. H. Kim)

이 기판위에 Ni 및 Cu박막을 DC Magnetron Sputtering System을 이용하여 순차적으로 증착시켰으며, 타겟은 5.08 cm 직경의 Ni(3N) 및 Cu(5N)타겟을 사용하였다.

Ni의 증착은 90W DC power에서 1.2 Å/sec 증착속도로 하였으며, Ni 박막층의 두께는 100 Å~400 Å이었다. Ni증착 후 연속적으로 Cu박막을 증착하였으며 120W DC power 및 5 Å/sec의 증착속도에서 증착시켰고, 목표 Cu의 증착두께는 Ni층과 합하여 최종두께가 3000 Å가 되도록 하였다.

접착력 측정은 90° peel test 방법을 이용하여 측정하였다. 이때 사용한 로드셀의 용량은 5 Kgf 이었으며 2 mm/min의 인장속도로 잡아당겨서 peel curve를 구하였다. Peel curve에서 균일한 하중이 나올 때의 값을 읽은 후 시편의 너비로 이 값을 나누어 필 접착강도를 측정하였고, 10회 측정값의 평균값을 취하였다.

Ni/Cu박막층과 polyimide의 계면화학반응을 알아보기 위해서, peel test후 박리된 폴리이미드 계면(peeled polyimide interface)에 대해 XPS(VG사의 ESCALAB 210 system) 분석을 행하였고, 이때 XPS를 위한 X-ray source 로는 Mg K $\alpha$  (1253.6 eV)를 사용하였다. XPS deconvolution 프로그램으로는 XPSPEAK41을 이용하였다.

온도의 변화가 폴리이미드와 박막사이의 접착강도 및 화학적 결합에 어떻게 영향을 주는 가를 조사하기 위하여 열처리온도의 변화에 따른 이런 특성의 변화를 측정 분석하였다. 열처리는 전기로를 이용하여 대기중에서 100°C~350°C 온도 범위에서 실시하였고, 열처리후 다층박막의 접착력 및 계면화학상태는 90° peel test 방법 및 XPS를 이용하여 분석하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 Ni/Polyimide 계면의 화학적상태 및 접착력

Fig. 1은 폴리이미드 기판위에 Ni박막의 두께를 100 Å에서 400 Å까지 변화를 주어 제조한 Cu/Ni/polyimide 다층박막 시편을 peel test하여 얻은 폴리이미드 계면에 대한 wide-scan XPS spectra이다. 여기에서 결합에너지 287 eV 부근에서 C1s피크, 403 eV 부근에서 N1s피크 그리고 533 eV 부근에서 O1s피크가 나타난 것을 알 수 있

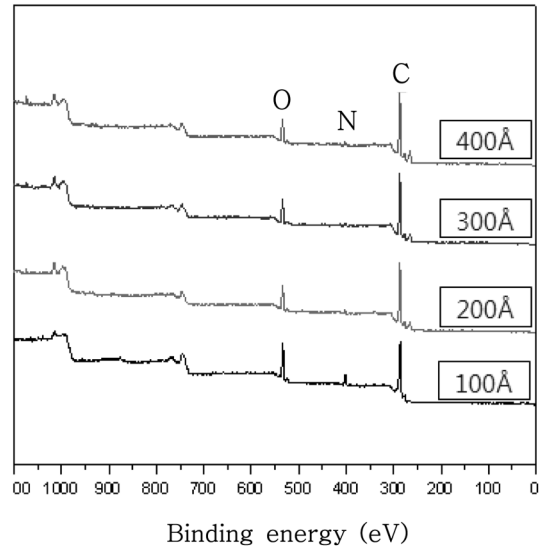


Fig. 1. The wide scan XPS-spectra on the peeled polyimide surface as a function of Ni thickness.

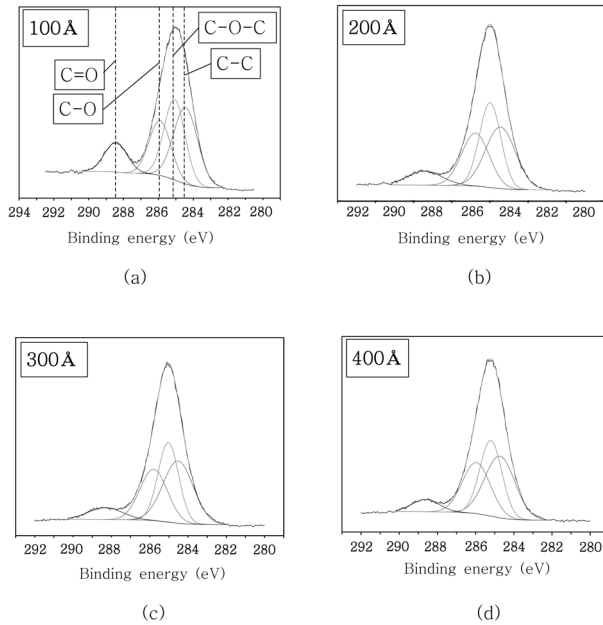
다. 그러나 폴리이미드 표면에서 Ni이 나타나지 않은 것으로 보아 폴리이미드에 잘 확산하여 들어가는 Cu에 비해 Ni은 폴리이미드에 확산되어 침투하지 않는 것을 알 수 있었고, Ni층이 buffer layer 역할을 충분히 해냈음을 보여준다. Table 1은 Fig. 1의 wide-scan XPS spectra에 나타난 C, N 및 O 원소의 상대적 조성비를 XPS에 의해 정량 분석한 결과로, Ni buffer layer의 두께가 200 Å까지는 O1s가 감소하고 C1s는 증가하나, 200 Å 이상에서는 O1s와 C1s의 상대적조성비의 변화는 미미한 것을 알 수 있다. O1s가 감소되는 것은 peel test시 폴리이미드 표면에 결합본드(C=O)로서 존재하는 산소와 결합된 Ni이 산소와 함께 폴리이미드로 부터 분리되기 때문인 것으로 판단된다.<sup>6)</sup> Fig. 2는 Ni박막 두께에 따른 폴리이미드 계면에서 C1s core-level XPS spectra이다. 여기서 C1s의 spectra는 charge effect 때문에 약 4 eV 낮은 에너지 쪽으로 변환되었고, 284.6, 285.6, 286.4, 287.5 및 288.5 eV에서 나타나는 피크는 각각 C-C, C-O-C 또는 C-N, C-O, amide 및 C=O 결합본드에 해당된다.<sup>7)</sup> Table 2는 Fig. 2에 나타난 각 결합본드 피크에 대한 deconvolution 결과로 각 화학결합 구성요소의 상대적 조성비를 보여 주

Table 1. The elemental ratios on the peeled polyimide surfaces as a function of Ni thickness, obtained from the wide scan XPS-spectra.

Sample	Elemental ratio (at.%)			
	O1s	N1s	C1s	
Ni Thickness	100 Å	20.53%	6.86%	72.61%
	200 Å	16.26%	3.57%	80.16%
	300 Å	16.86%	3.03%	80.10%
	400 Å	16.73%	3.09%	80.17%

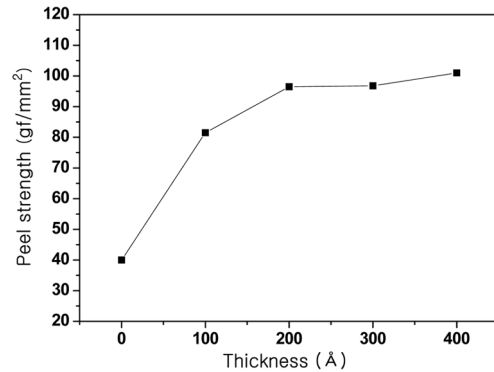
**Table 2.** The binding component ratios on the peeled polyimide surface as a function of Ni thickness, obtained from the C1s XPS spectra.

Sample		Binding component ratio (%)			
		C = O (288.3eV)	C-O (286.4eV)	C-O-C (285.6eV)	C-C (284.6eV)
Ni Thickness	100Å	12.30%	22.07%	31.46%	34.17%
	200Å	8.56%	26.37%	32.42%	32.99%
	300Å	7.63%	26.37%	30.77%	35.23%
	400Å	7.40%	26.08%	31.53%	34.99%

**Fig. 2.** The C1s-XPS spectra on the peeled polyimide surface as a function of Ni thickness: (a) 100Å, (b) 200Å, (c) 300Å, (d) 400Å

고 있다. 여기서, Ni박막의 두께가 200 Å까지 증가 할수록 C=O 본드는 비교적 큰 폭으로 감소하고, 상대적으로 C-O본드는 큰 폭으로 증가하나 그 이상의 두께에서는 변화의 정도가 매우 미미하다. 이는 Ni박막과 폴리이미드 표면의 C=O본드가 반응함에 따라 C=O본드가 분해되고 C-O본드가 생성되는데 기인<sup>9)</sup>하는 것이며, 이러한 반응은 주로 Ni/폴리이미드 계면에서 발생되어 Ni 박막의 두께가 어느 이상(200Å)이 되면 큰 변화를 보이지 않게 되는 것이다. 또한, C-O-C나 C-C는 큰 변화를 보이지 않는 것으로 보아 이들 본드가 Ni 박막층과의 반응에 관여하지 않음을 보여주고 있다.

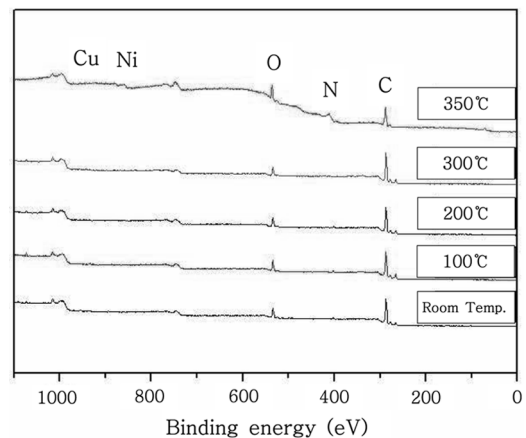
Fig. 3은 Cu/Ni/polyimide다층박막에서 Ni박막 두께에 따른 peel strength의 변화를 보여주고 있다. 여기서 peel strength 값은 Ni 박막층의 두께가 증가하면서 200 Å까지는 큰 폭으로 증가하다가 200 Å 이후 부터는 매우 완만하게 증가하고 있는데 이러한 결과는 Table 2의 C=O 및 C-O본드의 상대적 조성비의 변화와 일치하고 있다.

**Fig. 3.** The change of peel strength as a function of Ni thickness.

이러한 결과는 Cu와 폴리이미드박막 사이에 buffer layer로서 사용된 Ni이 폴리이미드의 C=O본드와 반응하여 계면접착력 향상에 기여함을 입증하고 있다. 또한 Cu에 비해 Ni이 폴리이미드와 더 강력한 접착력을 갖고 있음을 보여주어 있으며, 접착력향상을 위한 최소 Ni buffer layer층의 두께는 200Å이다.

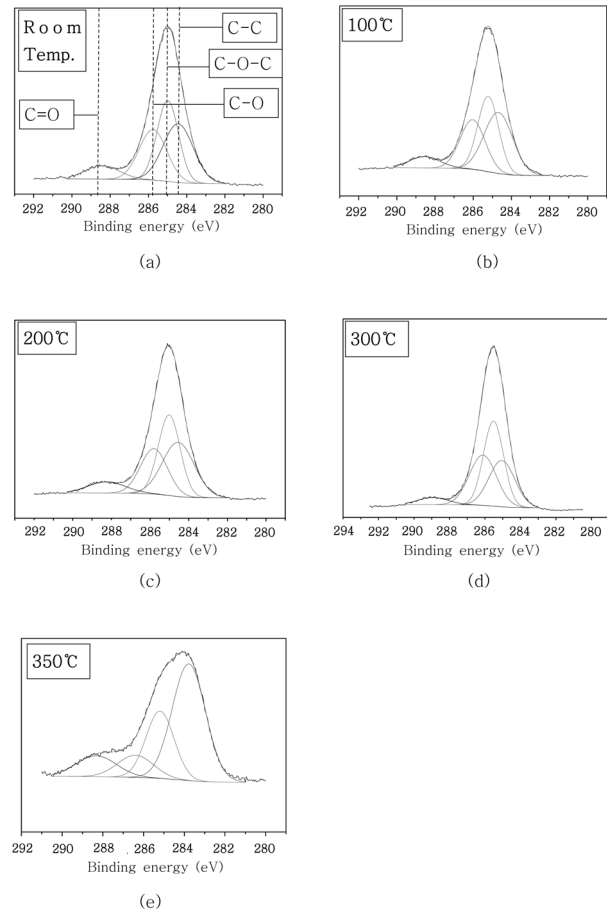
### 3.2. 열처리온도에 따른 Cu/Ni/Polyimide 다층박막의 계면화학상태 및 접착력

Fig. 4는 열처리온도에 따른 PI의 계면에서의 wide-

**Fig. 4.** The wide scan XPS-spectra on the peeled polyimide surface as a function of heat treatment temperature.

scan XPS spectra로, 300°C의 열처리 온도까지는 피이크의 큰 변화를 볼 수 없으나, 열처리 온도가 350°C에서는 853 eV에서 Ni2p 피이크가 나타나고 있다. Cu2p 피이크는 933 eV에서 관찰되어야 하나 조성이 크지 않아 피이크를 확인할 수 없었다. Table 3은 이 spectra에 나타난 O, N, C, Cu 및 Ni 원소의 상대적 조성비를 XPS로 분석하여 얻은 결과이다. 여기에서 열처리 온도가 200°C까지는 단지 폴리이미드의 구성요소인 O, N 및 C이 검출이 되고 있으나 열처리 온도가 300°C로 상승하면 경우 coating layer박막인 Cu가 나타나기 시작하는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 폴리이미드에 확산이 잘되는 Cu가 300°C이상의 높은 열처리 온도에서 Ni층을 확산하여 통과한 후 다시 폴리이미드로 확산하여 들어간 것으로 사료된다.<sup>3)</sup> 이러한 폴리이미드내에 Cu의 확산은 폴리이미드의 절연체 기능을 저해시키고 접착력도 하락시키는 것으로 알려져있고,<sup>3)</sup> 본 연구에서 측정된 peel strength의 결과도 이를 뒷받침 하고 있다. 한편 350°C의 열처리 온도에서는 Cu와 아울러 Ni의 존재도 확인되고 있는데 이는 350°C의 고온에서 Cu/Ni/polyimide다층박막은 육안으로 보아 이미 심하게 변형된 상태이고 이 와중에 Ni이 기계적인 압력을 받아 폴리이미드 표면에 부착되었을 가능성과 Cu와 같이 Ni도 고온에서는 폴리이미드에 확산되어 존재할 가능성을 제시할 수 있다.

Fig. 5는 열처리 온도에 따른 폴리이미드 계면에 대한 C1s core-level XPS spectra이다. C1s의 spectra는 charge effect 때문에 약 4 eV 낮은 에너지 쪽으로 이동되었고, 여기서 284.6, 285.6, 286.4, 287.5 및 288.5 eV에서 나타나는 피이크는 각각 C-C, C-O-C 또는 C-N, C-O, amide 및 C=O의 본드에 해당된다. Table 4는 Fig. 5의 C1s의 spectra 보이는 여러 본드의 상대적 조성비를 구하기 위해 정밀 휘팅하여 얻은 결과이다. 여기에서 열처리 온도가 100°C와 200°C 일 때, C=O와 C-O본드를 비롯한 각 결합본드의 상대적 조성비는 큰 변화가 없었으나, 300°C의 열처리 온도에서는 C=O본드가 감소하고 C-O본드가 증가하였다. 이러한 결과는 상기에서 이미 언급된 폴리이미드재료의 Cu의 확산에 기인된다 사료된다.



**Fig. 5.** The C1s-XPS spectra on the peeled polyimide surface as a function of heat treatment temperature: (a)Room temperature, (b)100°C, (c)200°C, (d)300°C, and (e)350°C

350°C의 열처리 열처리 온도에서는 각 결합본드의 상대조성에 큰 변화를 보여 주고 있는데, 이 경우는 높은 열처리 온도로 인한 폴리이미드의 본격적인 퇴화에 기인하는 것으로 판단된다.

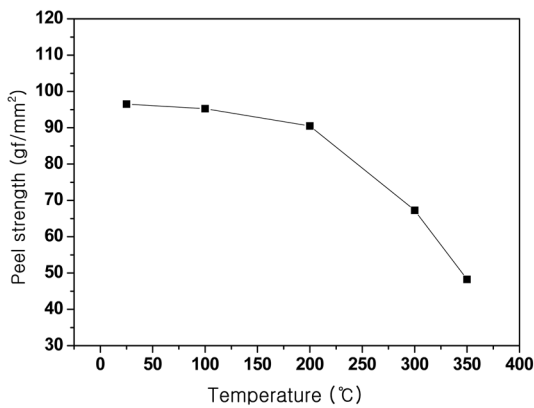
Fig. 6은 열처리 온도에 따른 peel strength 값의 변화를 보여주고 있다. 열처리 온도가 200°C까지는 온도에 따른 접착강도는 매우 미미하게 감소하나 300°C부터는 급

**Table 3.** The elemental ratios on the peeled polyimide as a function of heat treatment temperature, obtained from the wide scan XPS spectra.

Sample	Elemental ratio (at.%)				
	O1s	N1s	C1s	Ni2p	Cu2p
Room Temp.	16.26%	3.58%	80.16%		
Heat Treatment	100°C	3.08%	80.17%		
	200°C	3.03%	80.11%		
	300°C	12.50%	85.16%		1.10%
	400°C	23.96%	69.53%	5.78%	0.74%

**Table 4.** The binding component ratios on the peeled polyimide surface as a function of heat treatment temperature, obtained from the C1s XPS spectra.

Sample	Binding component ratio (%)			
	C=O (288.3eV)	C-O (286.4eV)	C-O-C (285.6eV)	C-C (284.6eV)
Room Temp.	8.56%	26.03%	32.42%	32.99%
Heat Treatment				
100°C	8.48%	25.25%	32.40%	33.87%
200°C	8.21%	25.84%	32.34%	33.61%
300°C	4.80%	30.22%	38.16%	26.82%
350°C	11.32%	10.73%	25.45%	52.50%

**Fig. 6.** The change of peel strength as function of heat treatment temperature.

격히 감소를 하고 있다. 이는 열처리 온도 300°C에서는 Table 3에 나타난 바와 같이 Cu가 Ni 박막층을 확산에 의해 통과하여 폴리이미드 계면과 접촉하게 되었고, 이 Cu가 폴리이미드 표면의 C=O 본드와 결합하여 나타난 결과이다.<sup>8,9)</sup> 또한 350°C의 열처리 온도에서는 Cu/Ni/polyimide 다층박막에 극심한 변형이 일어났고, peel strength 값은 더욱 감소되었으며, 시편간 접착력의 편차도 크게 나타났다.

이상의 결과에서 Cu/Ni/polyimide 다층박막은 200°C의 비교적 높은 온도에서도 접착력의 큰 감소없이 사용이 가능하나 300°C부터는 큰 접착력의 감소가 따르고, 350°C 이상의 온도부터는 심한 외관상의 변형도 발생되어 사용이 불가능한 상태로 됨을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

Cu/Ni/polyimide 다층박막 system에서 접착력은 buffer layer Ni 박막 두께가 증가함에 따라 증가하나 Ni 박막의 두께가 200Å보다 두꺼워지면 그 변화는 미미하다. 이와 같은 Ni 박막 두께의 증가에 따른 접착력의 증가는 Ni 박막과 폴리이미드 계면에서의 C=O 결합 본드가 상호반응하

는데 기인된다. 또한, Cu/Ni/polyimide 다층박막은 200°C의 비교적 높은 온도에서도 접착력의 현저한 감소와 외관상의 변형없이 사용이 가능하나 300°C부터는 큰 접착력의 감소가 따르고, 350°C 이상의 온도부터는 심한 외관상의 변형도 발생되어 사용이 불가능한 상태가 된다. 300°C 이상의 온도에서에서의 급격한 접착력의 감소는 이러한 높은 온도에서 Cu가 Ni buffer layer 층을 확산 통과하여 계면에서 폴리이미드와 접촉하여 반응하는데 기인된다.

#### 감사의 글

이 논문은 2007년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의해 연구되었음(This work was supported by the research grant of the Chungbuk National University in 2007).

#### 참 고 문 헌

1. R. R. Tummala and E. J. Rymaszewski (eds), Microelectronics Packaging Handbook, p.673, VNR, New York, (1989).
2. B. Chapman, Glow Discharge Processes, p.201, John Wiley & Sons, New York, (1980).
3. L. P. Buchwalter, K. Holloway, J. Adhes. Sci. Technol., **12**, 95 (1998).
4. M. J. Goldberg, J. G. Clabes and C. A. Kovac. Sci. Technol., **A6**, 991 (1988).
5. A. K. Oultache and R. E. Prud'homme, Polym. Adv. Technol., **11**, 316 (2000).
6. R. Haight, R. C. White, B. D. Silverman, and P. S. Ho. J. Vac. Sci. Technol. **A6**, 2188 (1988).
7. F. M. John, F. S. William, S. E. Peter, B. D. Kenneth, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, p.41, Physical Electronics, Inc., USA, (1995).
8. M. H. Kim and K.W Lee, Met. Mater.-Int., **5**(12), 425 (2006).
9. Y. H. Shin, J. S. Chu, S. W. Lee, C. H. Jung and M. H. Kim, Kor. J. Mater. Res., **1**(15), 42 (2005).